

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

011183345

WPI Acc No: 1997-161270/199715

Prepn. of silica gel with controlled pore volume, etc. - comprises drying  
silica hydrogel by batch type fluidised drying method

Patent Assignee: NIPPON SILICA KOGYO KK (NSIL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 9030809 | A    | 19970204 | JP 95185171 | A    | 19950721 | 199715 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 95185171 A 19950721

Patent Details:

| Patent No    | Kind | Lan Pg | Main IPC     | Filing Notes |
|--------------|------|--------|--------------|--------------|
| JP 9030809 ✓ | A    | 7      | C01B-033/158 |              |

Abstract (Basic): JP 9030809 A

Prepn. of silica gel comprises drying silica hydrogel by the batch  
type fluidised drying method.The water content of silica hydrogel is pref. 50-80 wt.%. The batch  
type fluidised drying is pref. effected so that the temp. of exhaust  
gas is 20-150 deg.C. The duration of batch type fluidised drying is  
pref. 1-200 mins.. The average particle dia. of hydrogel is pref. 1-20  
mm.ADVANTAGE - The BET specific surface area, pore volume, and average  
pore dia. can be controlled and silica gel with sharp pore size  
distribution can be produced efficiently.In an example, a 20 wt.% sodium silicate soln. and a 35 wt.%  
sulphuric acid soln. were reacted with a mixing nozzle to obtain silica  
hydrosol. The silica hydrosol was gelled in 5 mins. to obtain silica  
hydrogel. The silica hydrogel was crushed to a size of 10 mm with a  
sieve, treated hydrothermally at 90 deg.C at pH 9.5 for 4 hrs., washed,  
and subjected to batch type fluidised drying with the exhaust gas temp.  
kept at 61 deg.C.

Dwg.0/5

Derwent Class: E36

International Patent Class (Main): C01B-033/158

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-30809

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 01 B 33/158

識別記号

府内整理番号

F I  
C 01 B 33/158

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-185171

(22)出願日 平成7年(1995)7月21日

(71)出願人 000228903

日本シリカ工業株式会社  
東京都中央区京橋3丁目2番4号(72)発明者 高菅 和宏  
山口県徳山市大字徳山6771-3 グリーン  
アベニュー208号(72)発明者 赤崎 忠行  
山口県新南陽市宮の前2丁目1-20 プレ  
ザンヴィ201号

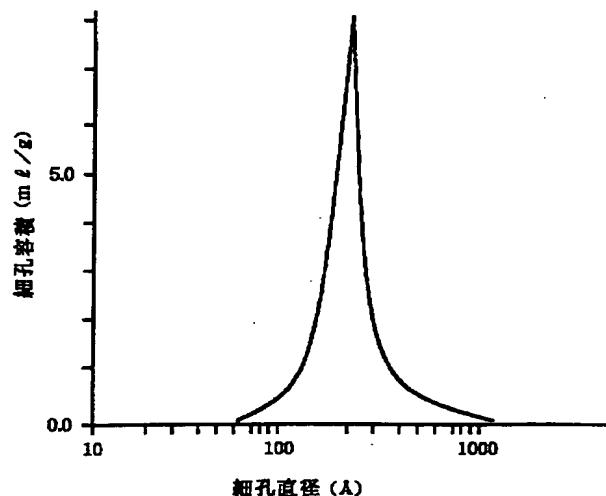
(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

(54)【発明の名称】シリカゲルの製造方法

## (57)【要約】

【課題】 BET比表面積、細孔容積及び平均細孔径を所望の範囲に変化制御させることができるシリカゲルの製造方法であって、細孔径分布がシャープなシリカゲルを得ることができる製造方法の提供。

【解決手段】 シリカヒドロゲルを乾燥してシリカゲルを製造する方法であって、前記シリカヒドロゲルの乾燥をバッチ式流動乾燥により行うことを特徴とするシリカゲルの製造方法。乾燥するシリカヒドロゲルの水分は例えば5.0~8.0wt%の範囲である。また、バッチ式流動乾燥を、例えば、排気ガス温度が20~150°Cの範囲となるように行われる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカヒドロゲルを乾燥してシリカゲルを製造する方法であって、前記シリカヒドロゲルの乾燥をバッチ式流動乾燥により行うことを特徴とするシリカゲルの製造方法。

【請求項2】水分が50～80wt%の範囲であるシリカヒドロゲルを乾燥する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】バッチ式流動乾燥を、排気ガス温度が20～150℃の範囲となるように行う請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】バッチ式流動乾燥時間が1～200分間の範囲である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】平均粒径が1～20mmの範囲であるヒドロゲルを乾燥する請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乾燥法に特徴がある、シリカヒドロゲルからシリカゲルを製造する方法に関する。本発明の方法によれば、所望の細孔容量と平均細孔径を有し、かつシャープな細孔分布を示すシリカゲルを効率良く製造することができる。

## 【0002】

【従来の技術】シリカはアルカリ金属珪酸塩水溶液と鉱酸の中和反応によって製造することができ、その製造方法は湿式法と呼ばれている。さらに、湿式法は、前記中和反応を中性またはアルカリ性で行い、比較的濾過し易い沈澱ケイ酸を得る沈澱法と、酸性で行い、ゲル状のケイ酸を得るゲル法とに分類される。沈澱法シリカの製造方法は、例えば、特公昭39-1207号に開示されている。この方法によれば、上記中和反応によって構造性を有するように一次粒子を成長させ、得られた沈澱ケイ酸を、水洗し、乾燥し、粉碎することにより、沈澱法シリカが得られる。沈澱法シリカは主として汎用のゴム補強剤、農薬の担体、塗料の艶消し剤、粘度調整剤として使用されている。

【0003】ゲル法シリカの製造方法は、例えば、U.S.P.2,466,842号に開示されている。この方法によれば、上記中和反応を酸性側で行い、得られたゲル法ヒドロゲル（以下、シリカヒドロゲルという）を、水洗し、乾燥し、粉碎してゲル法シリカ（以下、シリカゲルともいう）が得られる。ゲル法シリカは、沈澱法シリカに比べて一般に構造性が高く、高シェア一下においてもその構造性を保つ。さらにゲル法シリカは、表面に多くの細孔が存在するため、合成皮革、プラスチック等のコーティングの分野、ビール濾過剤、樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、吸着剤、分離剤、及び触媒として使用される。

【0004】シリカゲルの物性の中では、BET比表面

10

積、細孔容積、平均細孔径および細孔径分布が重要である。シリカゲルの上記物性は、用途により、必要とされる範囲が異なる。例えば、ビール濾過剤として使用される場合、BET比表面積が100～1100m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.2～2.5ml/g及び平均細孔径が30～200Åの範囲であることが好ましい。さらに、シリカゲルの細孔径は、分布がシャープであることが、例えば、ビール濾過剤、吸着剤、分離剤及び触媒等として使用する場合、吸着や反応の選択性が高くなるという観点から好ましい。

20

【0005】これらの物性は、反応条件、水洗条件、水熱処理条件、及び乾燥条件を変化させることにより多少変動することが知られている。ゲル法シリカは、一般的に200～800m<sup>2</sup>/gの範囲のBET比表面積を有する。所定のBET比表面積を有するシリカゲルを得ようとすると、BET比表面積と独立に細孔容積、平均細孔径及び細孔分布を制御することは極めて難しい。また、仮に細孔容積、平均細孔径が制御できても、通常得られる細孔径分布はブロードであり、均一な細孔径とすることは不可能である。即ち、各物性が所望の値であるシリカゲルを得ることは、工業的には非常に難しかった。

30

【0006】例えば、BET比表面積は、シリカゲルの製造の際のシリカヒドロゲルの水熱処理の温度やpHを変えることによりある程度変化させることができる。また、細孔容積及び平均細孔径は、シリカヒドロゲルの乾燥条件を変化させることで多少は変化させることができ。しかし、水熱処理条件や乾燥条件を変化させることで、変動させることができるBET比表面積、細孔容積及び平均細孔径の範囲は非常に狭く、所望の物性を有するシリカゲルを容易に得るというには程遠いものであった。

40

【0007】さらに、上記のようにシリカヒドロゲルの乾燥条件を変化させることで、細孔径分布もある程度変化させることはできる。しかし、これまでの方法で得られるシリカゲルの細孔径分布はシャープであるとは言えない。例えば、これまでの方法で得られるシリカゲルにおいては、細孔径分布を示すピークのメジアン径をA、半値幅をBとすると、B/Aが0.6以上であった。それに対して、より高い吸着選択性や反応選択性を得るという観点からは、上記B/Aは0.6未満、好ましくは0.5以下である。

50

【0008】例えば、特開昭44-23011号には、シリカヒドロゲルを有機酸で処理し、500～600℃で焼成して過剰の有機酸を除去する方法が開示されている。この方法によれば、非常に大きい細孔を有するシリカゲルを得ることができる。しかし、有機酸と水を置換する工程が必要であることから、経済性および安全性の点から好ましくない。また、特開昭58-135119号には、熱風乾燥機により約130℃で10～24時間

乾燥する方法が開示されている。この方法では、均一な所望の細孔分布を有するシリカゲルを得ることができないばかりか、乾燥時間が長時間であり、生産性が悪く好ましくない。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

【0010】本発明の目的は、BET比表面積、細孔容積及び平均細孔径を所望の範囲に変化制御させることができるシリカゲルの製造方法であって、細孔径分布がシャープなシリカゲルを得ることができる製造方法を提供することにある。

【0011】本発明者らは、シリカゲルの製造において乾燥工程が、単に水分を除去するものでなく、生成物であるシリカゲルの細孔に関する物性を決める重要な工程であるとの認識のもと、乾燥法および乾燥条件について種々探索した。その結果、特定の方法を採用する事により、細孔径分布のピークがシャープなシリカゲルを製造でき、かつ得られるシリカゲルのBET比表面積、細孔容積、平均細孔径を任意にコントロールすることができるを見出して本発明を完成させた。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリカヒドロゲルを乾燥してシリカゲルを製造する方法であって、前記シリカヒドロゲルの乾燥をバッチ式流動乾燥により行うことを特徴とするシリカゲルの製造方法に関する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の製造方法において、乾燥の対象であるゲル法ヒドロゲルには特に制限はない。例えば、公知の方法により得られるゲル法ヒドロゲルをそのまま使用することができる。例えば、 $\text{SiO}_2$  2.5 wt%、モル比 3.3 のケイ酸ナトリウム水溶液と、4.2 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を、混合ノズルを用いて pH 0.5 ~ 2.0、温度 60°C 以下の条件で混合することでシリカヒドロゾルを得、そのゲル化によりシリカヒドロゲルを調製する方法を挙げることができる。ゾルのゲル化は混合開始から 10 分以内に生ずる。また別に同時滴下法によても上記シリカヒドロゲルを調製することもでき、例えば、バッチ反応槽において上記ケイ酸ナトリウムと  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を pH 0.5 ~ 2.0 の条件で同時滴下しながら調製できる。

【0014】これらのシリカヒドロゲルの調製方法においては、ケイ酸ナトリウムの  $\text{SiO}_2$  濃度は好ましくは 1.0 ~ 2.9 wt%、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度は好ましくは 3.5 ~ 4.5 wt% の範囲とすることが適当である。上記濃度を越えると反応中の溶液の粘度が上昇して操作が難しくなる傾向があり、また、上記濃度より低いと、反応中のゲル化をコントロールすることが難しくなる傾向がある。

【0015】また、これらの反応法のいずれの場合も、反応時の pH は 0.5 ~ 2.0 とする事が好ましい。pH が 2.0 を越えるとゲル化が早く、ハンドリングが難

しくなるばかりか、品質の制御も難しくなる。また、pH が 0.5 よりも低すぎると水洗、水熱処理工程において多量のアルカリを必要とし好ましくない。反応温度は好ましくは、10 ~ 70°C、より好ましくは 30 ~ 60°C とすることが良い。温度が 70°C より高くなると細孔分布に影響があるので好ましくはなく、また、温度が 10°C より低くなるとゲル化時間が長くなり好ましくない。

【0016】上記のようにして得られたシリカヒドロゲルは、副生塩を除去する為に水洗された後、本発明の上述した乾燥を行う。なお、この水洗に先立つてシリカヒドロゲルを効率的な水洗を行うために粗碎されることが好ましい。粗碎の程度は大きすぎると水洗に時間を要し、小さすぎると通液しにくいため、1 ~ 30 mm とするのが良い。

【0017】シリカヒドロゲルの調製においては、以上の粗碎、水洗に加えて、必要であれば、水酸ナトリウムやアンモニアの水溶液を水洗液に添加して比表面積をコントロールする為の水熱処理を行うこともできる。水熱処理を行う場合には、処理温度を 30 ~ 95°C、好ましくは 70 ~ 95°C で行うことが良い。この温度より低いと比表面積を低くするのに長時間を要するため好ましくはない。また pH は好ましくは 7 ~ 11、より好ましくは 8 ~ 11 である。この範囲より高いと水熱処理後製品 pH のコントロールが難しくなり好ましくない。また、範囲より低いと BET 比表面積を低くするのに長時間を要するため好ましくない。本発明のシリカゲルの製造方法において、得られるシリカゲルの BET 比表面積は、乾燥条件よりも、乾燥に供されるシリカヒドロゲルの物性の違いによる変動幅が大きい。従つて、所望のシリカゲルが得られるように予め乾燥に供されるシリカヒドロゲルの物性をコントロールすることが好ましい。

【0018】以上の粗碎、水洗、更に必要に応じて水熱処理して調製したシリカヒドロゲルはバッチ式流動乾燥に供される。本発明においては、流動乾燥はバッチ式で行う。バッチ式で行うことにより細孔径分布のピークがシャープなシリカゲルを得ることができる。連続式の流動乾燥では、滞留時間に幅ができ、そき結果、細孔径分布にもブロードになる傾向がある。

【0019】流動乾燥は、気一固系の流動層を用いた乾燥方法であり、粉粒体層の下から熱風を送り、粉粒体を浮遊懸濁状態にして、粉粒体中の水分を蒸発分離させる方法である。流動乾燥は、熱風と粉粒体との混合が非常に良く、有効接触面積も大きい為、小型の装置を用いても装置容量当たりの処理量が大きく、粉粒体の層内での混合が完全に近い為に、層全体を均一な温度および水分に制御できるという特徴がある。本発明の流動乾燥は、市販の流動乾燥機を用いて行うことができる。さらに本発明の方法では、シリカヒドロゲルは常に流動しながら乾燥される。流動しながら乾燥されることで、比較的短い

乾燥時間で均一な乾燥を行うことができる。

【0020】流動乾燥を行うに当たり、排気温度は物性をコントロールする上で非常に重要である。排気温度は20~150℃の範囲とすることが適当である。好ましくは、50~120℃の範囲である。この範囲で乾燥を行うことにより、様々な細孔にコントロールできる。例えば、排気温度を低くすると、細孔は大きいままで保たれ、細孔容積および平均細孔径は非常に大きくなる。また、排気温度を高くすると、細孔は、水の表面張力により収縮し、細孔容積および平均細孔径は小さくなる。

【0021】排気温度が上記範囲より低いと乾燥時間が非常に長くなり実用的には好ましくない。また、上記範囲より高くなると、細孔容積及び平均細孔径をより小さくすることはできるが、流動乾燥機に吹き込む熱風温度を非常に高く維持することが必要となることから、乾燥コストが高くなる。流動乾燥に使用する流体は、例えば、圧縮空気、加熱空気、加熱蒸気、不活性ガス等を挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。

【0022】乾燥時間は、シリカゲルの水分含有量が所定の範囲になるように適宜選ぶことができる。シリカゲルの水分含有量が所定の値になるまでの時間は、流動乾燥機内に仕込むシリカヒドロゲルの量と流動乾燥機に供給される流体の温度および流量により変化する。従って、これらの条件を適宜変化させて、乾燥時間を1~200分間の範囲とすることが適当である。好ましくは、2~150分間である。この範囲より長いと乾燥コストが高くなる。

【0023】流動乾燥に供されるシリカヒドロゲルの水分は、例えば、50~80wt%の範囲とすることが、細孔容量と平均細孔径の大きいシリカゲルを得られるという観点から好ましい。水分量が多ければそれだけ細孔容量は大きくなる傾向がある。但し、乾燥効率等も考慮すると、より好ましくは、60~75wt%の範囲である。シリカヒドロゲルは水洗後、通常は60~75wt%の水分を保有している。従って、所望の水分量とするための調整を行うこともできる。

【0024】流動乾燥に供されるシリカヒドロゲルの平均粒径は、乾燥速度のコントロール容易であり、かつ均一な乾燥ができるという観点から、例えば、1~30mmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、1~20mmの範囲である。シリカヒドロゲルの平均粒径が小さ過ぎると乾燥速度のコントロールが難しくなり、大き過ぎると乾燥ムラができ易い。

【0025】シリカヒドロゲルは、コロイド粒子三次元網目構造の空間（即ち細孔容積）が、完全に水により満たされていて乾燥による脱水の進行に伴って、その空間、即ち細孔容積が収縮（減少）していく。この現象は、水の蒸発の際の気液界面での表面張力に基づく収縮力によりコロイド粒子の充填状態が変化するために生じ

るものである。よってこの乾燥により収縮する度合はコロイド粒子三次元網目構造の構造力と表面張力に基づく収縮力のバランスによる。即ちバッチ式流動乾燥による排気温度、及び乾燥時間を制御する事によりこのバランスをコントロールし、様々な細孔容積及び平均細孔径をもつ製品を効率良く製造できるのである。

【0026】粒状材料の乾燥に用いられる乾燥装置として一般工業的には、気流乾燥機、通気バンド乾燥機、ターボ堅型乾燥機、流動乾燥機等が用いられる。気流乾燥機は、処理能力は非常に大きく設備費も安価であるが、熱効率が悪く、通気バンド乾燥機及びターボ堅型乾燥機は、処理能力は非常に大きいが設備費が高く熱効率も悪いと言う問題点がある。更に均一な所望の細孔容積及び平均細孔径を有するシリカゲルを得ることができないとといった問題を招いてしまう。それに対して、本発明ではバッチ式流動乾燥を行うことで、以下の効果を有する。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明によれば、BET比表面積、細孔容積及び平均細孔径を所望の範囲に変化制御させることができるシリカゲルの製造方法であって、細孔径分布がシャープなシリカゲルを得ることができる製造方法を提供することができる。即ち、本発明の製造方法によれば、B/Aが0.6未満、好ましくは0.5以下の細孔径分布がシャープなシリカゲルを得ることができる。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において用いた各種試験方法を以下に記す。

##### (A) BET比表面積

島津製作所製ASAP-2400を用いて、窒素の吸脱着等温線を測定した後、S. Brunauer, P. H. Emett, E. Teller法、J. Am. Chem. Soc., 60309(1938)記載の方法を用いて測定した。

【0029】(B) 細孔容積、平均細孔径及び細孔分布  
島津製作所製ASAP-2400を用いて、窒素の吸脱着等温線を測定した後、Barrett-Joyner-Halenda法、J. Am. Chem. Soc., 73, 373(1951)記載の方法を用いて、測定した。

##### (C) 水分

KETT水分計を用いて、150℃、60分で測定した。

##### (D) 平均粒径

10mmの篩を用いて測定を行った。

#### 【0030】実施例1

20wt%のケイ酸ソーダ水溶液と35wt%の硫酸水溶液を、混合ノズルを用いて反応させ、シリカヒドロゾルを得た。該シリカヒドロゾルを約5分でゲル化しシリカヒドロゲルを得た。該シリカヒドロゲルを篩を用いて約10mmに粉碎した後、90℃、pH 9.5の条件で4時

間水熱処理した後、洗浄した。洗浄したシリカヒドロゲル（水分 72.5 wt%）を流動乾燥機を用いてバッチ式で乾燥を行った。表 1 に示す 3 通りの乾燥条件〔シリカヒドロゲルの排気温度及び乾燥時間〕で、本発明のシリカゲルを得た。得られたシリカゲルの物性を表 1 に示す。さらに、図 1～3 に、得られたシリカゲルの細孔分布を示す。

#### 【0031】比較例 1

実施例 1 と同様の操作を行って得たシリカヒドロゲル（水分 72.5 wt%）をロータリーキルンを用いて連続的に乾燥を行った。乾燥条件としては、炉内温度を 15 0 °C にセットし 1 時間運転を行った。連続運転中にサン

10

#### 【0032】比較例 2

比較例 1 と同様の操作で、乾燥条件として、炉内温度を 250 °C にセットし、1 時間運転を行った。連続運転中にサンプルを採取し、物性を測定した。得られたシリカゲルの物性を表 1 に示す。乾燥時間 30 分のシリカゲルサンプルの細孔分布を図 4 に示す。

#### 【0033】

##### 【表 1】

|       | 流動乾燥条件     |             | ロータリーキルン連続乾燥における<br>経過時間<br>min | 乾燥後シリカ物性        |              |                |           |     |           |
|-------|------------|-------------|---------------------------------|-----------------|--------------|----------------|-----------|-----|-----------|
|       | 排気温度<br>°C | 乾燥時間<br>min |                                 | BET比表面積<br>m²/g | 細孔容積<br>cc/g | 平均<br>細孔径<br>A | メアン径<br>A | B/A | 水分<br>wt% |
| 実施例 1 | (1) 61     | 13          | —                               | 306             | 1.95         | 214            | 210       | 0.5 | 0.7       |
|       | (2) 75     | 6           | —                               | 311             | 1.77         | 195            | 200       | 0.3 | 0.5       |
|       | (3) 105    | 2           | —                               | 309             | 1.59         | 174            | 130       | 0.3 | 0.6       |
| 比較例 1 | (4)        | —           | 30                              | 321             | 1.60         | 167            | 130       | 0.8 | 0.7       |
|       |            | —           | 60                              | 312             | 1.54         | 161            | 130       | 0.8 | 0.6       |
| 比較例 2 | (5)        | —           | 30                              | 316             | 1.49         | 159            | 130       | 0.6 | 0.3       |
|       |            | —           | 60                              | 308             | 1.42         | 152            | 130       | 0.6 | 0.4       |

【0034】表 1 の結果から、比較例で用いた連続式であるロータリーキルンでは、細孔容積及び平均細孔径の大きいシリカゲルを得る事ができないばかりか、経時的に細孔容積及び平均細孔径が変化し不安定である事が分かる。それに対して、本発明の製造方法によれば、条件を選択することで、シリカゲルの細孔容積及び平均細孔径を変化させることができ、かつ得られるシリカゲルは B/A が 0.5 以下のシャープな細孔分布を有することがわかる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のシリカゲルの細孔分布。

【図 2】 本発明のシリカゲルの細孔分布。

【図 3】 本発明のシリカゲルの細孔分布。

【図 4】 比較例 1 (乾燥時間 30 分) のシリカゲルの細孔分布。

【図 5】 比較例 2 (乾燥時間 30 分) のシリカゲルの細孔分布。

20 細孔分布。

【図5】

